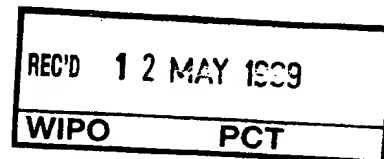


BREVET/FR 99 / 00982

091674274



BREVET D'INVENTION

#6

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **29 MARS 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

1948-1949

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

28 AVR. 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 05317 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

28.04.98

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen



demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

R 98057/MCDR

01 47 68 23 52

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION RADICALEIRE DE MONOMERES AROMATIQUES A INSATURATION ETHYLENIQUE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Marie-Claude DUTRUC-ROSSET



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

R 98057

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 05317

TITRE DE L'INVENTION :

COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION
RADICALEIRE DE MONOMERES AROMATIQUES A INSATURATION ETHYLENIQUE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Françoise LARTIGUE-PEYROU
127 bis, rue Pagère
69500 BRON
France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie, le 22 mai 1998
Marie-Claude DUTRUC-ROSSET

**COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION
RADICALAIRE DE MONOMERES AROMATIQUES A INSATURATION
ETHYLENIQUE**

5

La présente invention a pour objet une composition utilisable comm inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique et un procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire de tels monomères insaturés pendant leur préparation industrielle.

10 Elle concerne plus particulièrement les monomères aromatiques vinyliques.

Les monomères aromatiques à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du
15 stockage desdits monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance d'où un surcoût de la production. Du fait de l'exothermicité de la réaction de
20 polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

La distillation de certains monomères vinyliques aromatiques est particulièrement problématique lorsqu'elle nécessite la mise en oeuvre de températures élevées : c'est notamment le cas de la distillation des dérivés vinylaromatiques tels que le styrène, l' α -méthylstyrène et autres vinylbenzènes.

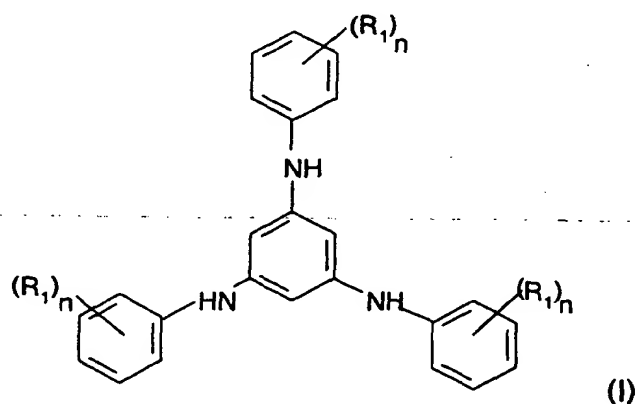
25 De façon à empêcher la polymérisation des monomères vinyliques aromatiques, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation.

Ainsi pour l'inhibition de la polymérisation du styrène au cours de sa
30 fabrication, l'industrie utilise couramment du 2,4-dinitrophénol, du 4,6-dinitro-o-crésol (DNOC), du 2,6-dinitro-p-crésol (DNPC) [US 4 105 506] ou encore du 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol (DNBP). Le brevet US 4 466 905 met en évidence que des associations 2,6-dinitro-p-crésol avec des composés p-phénylènediamine ou avec le tert-butylcatéchol sont très efficaces pour limiter la
35 polymérisation du styrène si un minimum d'oxygène est présent. Dans JP 63 316745, il est indiqué la possibilité d'utiliser le 2-méthyl-4-nitrosophénol en combinaison avec du 2,6-dinitro-p-crésol.

D'une manière générale, les inhibiteurs nitrophénoliques de l'état de la technique sont relativement toxiques et ne sont pas toujours très stables.

L'invention a pour objet de fournir une composition destinée à empêcher la polymérisation prématurée de monomères aromatiques à insaturation éthylénique au cours de la fabrication desdits monomères.

La présente invention a donc pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un groupe électro-donneur,
- n , identique ou différent, est un nombre au moins égal à 1.

Une variante de l'invention consiste à associer le dérivé de benzènetriamine de l'invention avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

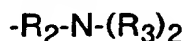
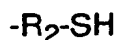
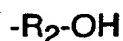
Une autre variante de l'invention est de l'associer avec un autre inhibiteur de polymérisation.

Interviennent dans la composition de l'invention, un composé répondant à la formule (I) dans laquelle le ou les radicaux R_1 représentent un groupe électro-donneur.

Dans le présent texte, on entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).

Comme exemples de groupes électro-donneurs R_1 préférés, on peut citer :

- 5 . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 10 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- 15 . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- 20 . un radical de formule :

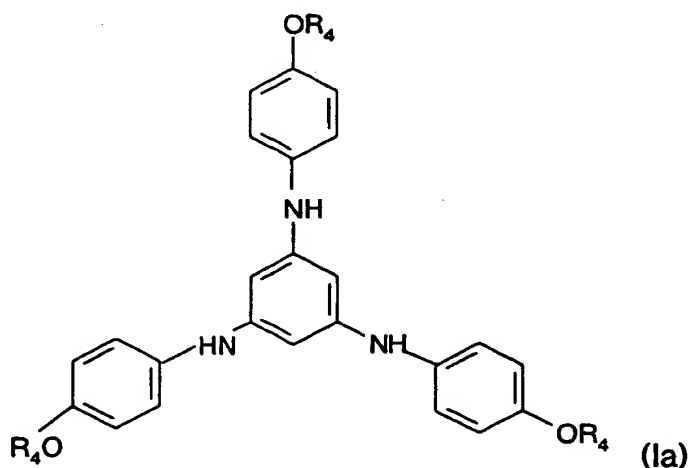


- 15 dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

- 20 Dans la formule (I), n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

L'invention n'exclut pas que les trois cycles benzéniques portent des radicaux R_1 de nature différente et que leur nombre n soit différent.

- 25 Parmi les dérivés de benzènetriamine de formule (I), certains sont particulièrement préférés et notamment ceux répondant à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Parmi les composés de formule (Ia), on met en oeuvre préférentiellement ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupe hydroxy ou un groupe méthoxy.

La N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine est choisi préférentiellement.

On peut également mettre en oeuvre un mélange de dérivés benzènetriamine.

Ainsi, les compositions de l'invention comprenant au moins un dérivé de benzènetriamine de formule (Ia) constituent un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention.

Les compositions de l'invention sont adaptées à la stabilisation des monomères aromatiques présentant au moins une insaturation éthylénique.

Elles conviennent plus particulièrement pour les monomères tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, le vinylnaphtalène, les acides styrènesulfoniques, etc...

L'invention s'applique préférentiellement au styrène.

Les compositions de l'invention forment soit des solutions vraies, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'ingrédients parfaitement miscibles, soit des émulsions, soit encore des suspensions. Selon un mode de réalisation préféré toutefois, les compositions sont sous la forme de solutions vraies.

La présence dans la composition d'un ou plusieurs véhicules est facultative. Elle peut s'avérer nécessaire cependant lorsque la solubilité des dérivés de benzènetriamine de la composition dans le monomère à stabiliser est faible, voire insuffisante. En ce cas en effet, il est préférable d'incorporer à la composition un ou plusieurs véhicules compatibles d'une part avec le monomère à stabiliser, et d'autre part avec chacun des autres constituants de la composition. Par "compatible", on entend selon l'invention un véhicule qui soit chimiquement inerte vis-à-vis des différents ingrédients de la composition et du monomère. La nature du véhicule dépend donc des différents constituants en présence ainsi que de la nature même du monomère.

Lorsque le monomère est un dérivé aromatique vinylique, des véhicules particulièrement appropriés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone, le méthylphénylcarbinol ou des mélanges de ces solvants. On préfère utiliser en ce cas, l'éthylbenzène.

De manière préférée, les compositions de l'invention renferment en outre un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques. De tels composés sont connus dans la technique en tant que retardateur de polymérisation. Il est également connu de les associer à des inhibiteurs de polymérisation. Précisons que l'inhibiteur de polymérisation empêche la polymérisation jusqu'à un certain temps au-delà duquel la réaction de polymérisation démarre normalement. Ce temps est le temps d'induction. Plus le temps d'induction est long, plus l'inhibition est efficace. Le rôle du retardateur est différent. Il n'empêche pas la polymérisation mais ralentit la cinétique de polymérisation. On observe une synergie plus ou moins importante par association d'un inhibiteur et d'un retardateur. Ainsi, les compositions de l'invention contenant au moins un retardateur de polymérisation et au moins un inhibiteur de polymérisation forment un objet préféré de l'invention.

Le dérivé nitroaromatique est avantageusement choisi parmi les 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène, 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2-nitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique), 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrophénol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, 4-cyano-2-nitrophénol, et 3-iodo-4-cyano-5-nitrophénol.

On préfère utiliser les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol et 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol étant particulièrement avantageux.

Les dérivés nitroaromatiques sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la quantité totale (en poids) des dérivés de benzènetriamine de formule (I) présents dans la composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres inhibiteurs de polymérisation tels que des hydroquinones; des catéchols du type du tert-butyl-catéchol; des phénols alkylés; des nitrosophénols et des nitrosophénylhydroxylamines ou tout autre inhibiteur connu dans la technique à condition que ceux-ci soient compatibles avec les autres ingrédients de la composition dans les conditions opératoires auxquelles est soumis le monomère à stabiliser.

Certains dérivés de benzènetriamine de formule (I) sont commerciaux. Les autres sont facilement préparés par l'homme du métier à partir de produits commerciaux.

5 Les compositions de l'invention sont facilement préparées par mélange des différents constituants dans le véhicule choisi.

L'invention a par ailleurs pour objet un procédé permettant d'empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique, de préférence un monomère aromatique vinylique. Ce procédé
10 comprend, par exemple, l'addition audit monomère, d'une quantité efficace d'une composition de l'invention telle que définie ci-dessus.

La quantité de dérivé de benzènetriamine à ajouter pour obtenir une inhibition efficace de la polymérisation varie dans une large mesure. Elle est fonction du monomère à stabiliser et des conditions opératoires auxquelles est
15 soumis ce monomère. Il est clair qu'à des températures élevées, la quantité d'inhibiteur sera plus importante. Le procédé de l'invention est en effet applicable pour la stabilisation du monomère, en cours de fabrication et de purification. Or, il n'est pas rare que la purification soit réalisée par distillation du monomère, la température au niveau du rebouilleur pouvant dépasser les
20 120°C.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

Quoi qu'il en soit, à titre indicatif, une quantité totale de dérivé de benzènetriamine comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm suffit généralement, cette quantité étant exprimée par rapport au
25 poids total du monomère à stabiliser.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est souhaitable d'ajouter au monomère une quantité efficace d'un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques en tant que retardateur de polymérisation. En tant que retardateur préféré, on peut mentionner à nouveau les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-
30 méthylphénol, et 2,4-dinitrophénol, mais surtout le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

La proportion du ou des retardateurs de type nitroaromatique est de préférence telle que le rapport de la masse totale de constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et
35 20/80.

L'inhibiteur de polymérisation radicalaire et le dérivé nitroaromatique peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le point d'introduction, dans le cas d'une distillation, est très variable : on peut

envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau de l'échangeur de chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou plus généralement de containers. Il doit être entendu que l'addition peut être réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites particuliers.

Le dérivé de benzènetriamine et l'inhibiteur de polymérisation radicalaire peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le point d'introduction dans le procédé est très variable : on peut envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau des échangeurs de chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou plus généralement des colonnes de distillation. Il doit être entendu que l'addition peut être réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites particuliers.

Selon l'invention, il est possible d'envisager l'addition simultanée ou séparée de l'inhibiteur de l'invention et de l'autre inhibiteur.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux en termes d'efficacité de l'inhibition de la polymérisation radicalaires des monomères aromatiques vinyliques.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des modes de réalisation préférés de l'invention.

Exemple 1

Exemple comparatif 1a

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention en référence, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques, des tests d'inhibition avec le styrène ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

Avant chaque test, le styrène utilisé (commercialisé par la société Merck) est préalablement déstabilisé par passage sur une colonne d'alumine activée (obtenue auprès de la société Procatalyse) afin d'éliminer totalement le tert-butylcatéchol initialement présent à raison de 15-20 ppm.

Le styrène résultant (10 ml) est placé dans un tube à essai et la quantité adéquate d'inhibiteur est alors ajoutée.

De l'argon est introduit dans la phase liquide du réacteur par barbotage (5 min) ainsi que dans le ciel du réacteur par bullage (5 min).

Le tube est fermé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C pendant 2 heures.

Le taux de polymère formé au bout de 2 heures est déterminé par la méthode de précipitation dans le méthanol.

5 A cette fin, un échantillon refroidi de 10 ml de styrène est transvasé dans un flacon verre contenant 50 ml de méthanol environ, afin de précipiter le polystyrène formé qui est insoluble dans le méthanol.

Le précipité est ensuite filtré sur filtre millipore puis le résidu est séché en étuve à 40°C, avant d'être pesé.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau (I).

10

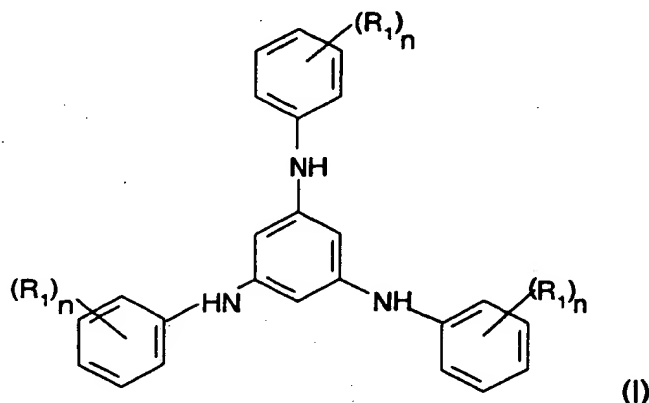
Tableau (I)

Ref. ex.	Inhibiteur	Teneur par rapport au styrène (ppm)	Taux de polymère formé (%)
1a	sans inhibiteur	0	5,72
1	N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine	100	0

Les résultats montrent que les dérivés de benzènetriamine sont d'excellents inhibiteurs de la polymérisation du styrène.

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



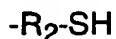
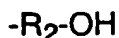
dans ladite formule (I) :

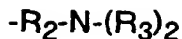
- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un groupe électro-donneur,
- n, identique ou différent, est un nombre au moins égal à 1.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

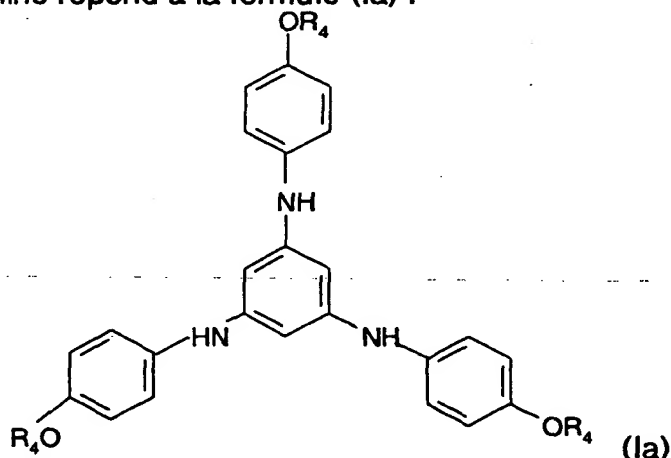
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :





dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents
 5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé
 10 de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de véhicule un ou plusieurs solvants choisis parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone et le méthylphénylcarbinol.

20

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un dérivé nitroaromatique.

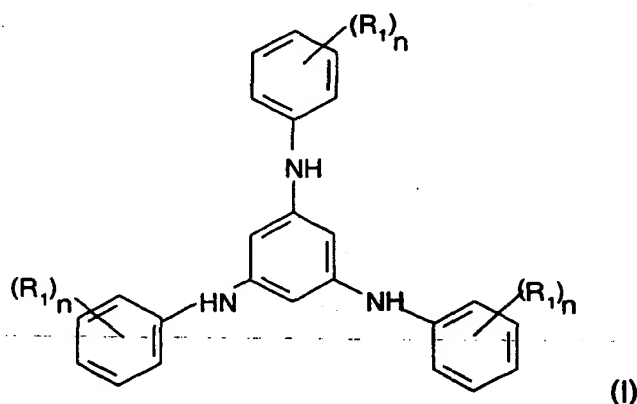
25

7. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que le dérivé nitroaromatique est choisi parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol, le dérivé nitroaromatique étant de préférence le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

8. Composition selon l'une des revendications 6 et 7 caractérisée en ce que le rapport de la masse totale des constituants dérivé de benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80.

5

9. Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, comprenant l'addition audit monomère d'une quantité efficace d'au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



10

dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un groupe électro-donneur,
- n , identique ou différent, est un nombre au moins égal à 1.

15

10. Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

20

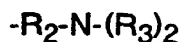
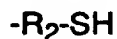
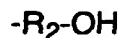
11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

25

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux

méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy, un radical de formule :

5

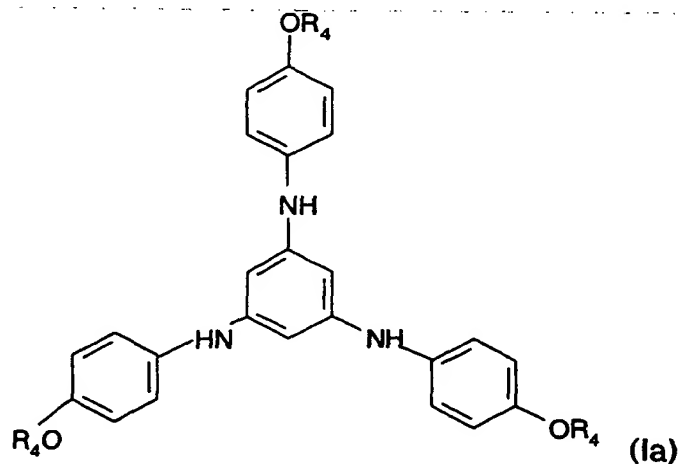


10

dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

12. Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :

15



dans ladite formule (Ia) :

20

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

25

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisé par le fait que la quantité totale de dérivé de benzènetriamine de formule (I) ajoutée, est comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisé par le fait que le rapport de la masse des dérivés de type benzènetriamine de formule (I) à la

masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence 80/20 et 20/80.

- 5 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 17 caractérisé par le fait que ledit monomère à insaturation éthylénique est un monomère vinylaromatique, de préférence choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène et les acides styrènesulfoniques.

